Die Oele.

Von

G. De Negri und G. Fabris.

(Rom 1891 und 1893.)

Publicazione del Laboratorio Chimico Centrale delle Gabelle.

Nach dem italienischen Original für die Zeitschrift für analytische Chemie
bearbeitet von Dr. D. Holde.¹⁾

Unter dem Titel »Gli Olii« (die Oele) haben die Verfasser zwei für die Analyse der Fette bedeutungsvolle Arbeiten veröffentlicht, von denen die erste 1891 erschienene sich ausschliesslich mit dem Olivenöl beschäftigt, während die zweite 1893 veröffentlichte vornehmlich den Samenölen gewidmet ist.

Die Verfasser haben ein ausserordentlich reichhaltiges Material der verschiedenen Oele und Fette aus den natürlichen Ausgangsproducten nach mehreren der technisch üblichen Herstellungsverfahren gewonnen und die Eigenschaften der Oele auf Grund genau beschriebener, thunlichst exacter Methoden festgestellt. Dadurch werden sehr werthvolle Grundlagen für die zoll- und handelstechnische Untersuchung der fetten Oele, in erster Linie des so vielfachen Verfälschungen ausgesetzten Olivenöls, geliefert.

I. Theil.

Die Untersuchung der Olivenöle.

Die Verfasser untersuchten nicht weniger als 213 einzelne Olivenöle verschiedenartigster Abstammung und Herstellung. Von diesen Producten hatten sie 160 Oele selbst aus den Früchten vieler Varitäten der Oliven gewonnen, während sie die unverfälschte Abstammung der restirenden 53 Proben durch Bezug von den namhaftesten Fabriken etc. gesichert hatten. Die von den Verfassern hergestellten Producte waren theils durch Pressung, theils durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff oder Aether erhalten. So wurden Oele aus dem Fleisch der Früchte,

¹⁾ Bei dem Umfang der vorliegenden Monographie war eine Besprechung derselben im Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie nicht möglich. Um daher die wichtige Arbeit unseren Lesern zugänglich zu machen, veröffentlichen wir die vorliegende selbstständige Bearbeitung des Herrn Dr. D. Holde an dieser Stelle der Zeitschrift.

Die Redaction.

den Kernen und den Pressrückständen gewonnen. Auch auf das Reifestadium der Oliven, Alter des Oeles etc. wurde Rücksicht genommen.

Die Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf folgende Eigenschaften:

- 1) Specifisches Gewicht bei 15° C. und Schmelzpunkt der Fettsäuren.
- 2) Jodzahl des Oeles und der Fettsäuren (nach Hübl's Vorschrift¹⁾).
- 3) Verseifungszahl.
- 4) Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure (bestimmt mit dem Apparat von Jean²⁾).
- 5) Farbenreactionen nach Heydenreich³⁾, Hauchecorne⁴⁾, Brullé⁵⁾, Bechi⁶⁾, Millian⁷⁾ und Baudouin⁸⁾.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das specifische Gewicht schwankt zwischen 0,916 und 0,918 bei 15° C. und liefert keinen genaueren Anhalt für die Reinheit des Oeles. (Die Angaben der Verfasser stehen übrigens in theilweisem Widerspruch mit manchen bisherigen Angaben über das specifische Gewicht der Olivenöle in früheren Werken und einzelnen Veröffentlichungen. D. Ref.).

Der Schmelzpunkt der Fettsäuren liegt bei den gepressten Oelen zwischen den Grenzen 24 und 27° C., bei den extrahirten Öelen zwischen den Grenzen 25 und 29° C. Die letzteren enthalten also mehr Stearin.

Die Jodzahl wird vom Reifegrad und dem Orte des Wachsthum's der Pflanze in ganz geringem Maasse, dagegen erheblich von der Varietät der Olive und Herstellungsweise des Oeles beeinflusst. So ist entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt der Fettsäuren die Jodzahl bei den gepressten Oelen höher als bei den mit Lösungsmitteln extrahirten Oelen. Man kann 88 als obere Grenze der Jodzahl annehmen.⁹⁾ Diese Grenze

1) Dingler's polyt. Journ. **253**, 281. Diese Zeitschrift **25**, 432.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. XX, 1889, S. 337.

3) Chevalier et Baudrimont, Dict. des altérations etc., S. 628.

4) Diese Zeitschrift **3**, 512 (1864).

5) Chemiker-Zeitung Rep. XII, 107.

6) Sulle methodo atto a scoprire l'olio di cotone nelle miscele, Roma, Tip. Eredi Botta, 1887.

7) Moniteur scientifique 1888, S. 366. Diese Zeitschrift **29**, 725.

8) Benedikt, Analyse der Fette, 2. Aufl., S. 345.

9) Zwei im Original befindliche Jodzahlen 89,83 und 89,79 der Varietät Columbajo sind in Folge eines Druckfehlers um 3 zu hoch angegeben.

ist freilich etwas höher als die früher im Allgemeinen von den Analytikern zu Grunde gelegte Zahl. (Zu berücksichtigen ist hierbei übrigens, dass die vorliegenden Untersuchungen der Verfasser über Olivenöl noch nach der alten Hübl'schen Vorschrift, das heisst mit geringem Jodüberschuss, ausgeführt wurden, während bei den im Jahre 1893 ausgeführten Untersuchungen der Samenöle ein erheblich grösserer Ueberschuss zur Anwendung gelangte. Wäre letzteres Verfahren auch bei den 1891 untersuchten Olivenölen angewendet worden, so hätten die Verfasser wohl zum Theil noch etwas höhere Jodzahlen gefunden). Als untere Grenze ist 79,5 anzunehmen, doch zeigten einige ungereinigte Roholivenöle bis zu 74,4 herabgehende Jodzahlen.

Die Verseifungszahl wurde im Minimum bei 185, im Maximum bei 196 gefunden, meist liegt sie aber nahe bei 190.

Als Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure wurde im Minimum 32°C ., im Maximum 37°C . gefunden.

Die Farbenreactionen veranschaulichen die Verfasser in sinnreicher Weise durch eine Farbenscala. Bei der Ausführung der Reactionen verfahren die Verfasser auf Grund ihrer Beobachtungen in folgender Weise:

Bei der Hauchecorne'schen Reaction werden 6 g Oel mit 2 g reiner Salpetersäure (bestehend aus 3 Theilen Salpetersäure von 40° Baumé und 1 Theil destillirtem Wasser) stark agitirt und die Färbungen nach 2 Minuten, sowie nach 20 Minuten langem Erhitzen im Wasserbade beobachtet. Die Gewichtsverhältnisse der Reagentien sind genau zu berücksichtigen. Die Salpetersäure muss frei sein von salpetriger Säure.

Bei der Brullé'schen Reaction werden 10 cc Oel mit 0,1 g fein gepulvertem Eiweiss und 2 cc Salpetersäure von 40° Baumé bis zum Beginn des Siedens vorsichtig erhitzt und dann bis zur völligen Lösung des Albumins verrührt. Auch hier sind die vorgenannten Bedingungen scharf inne zu halten.

Zur Ausführung der Heydenreich'schen Reaction lässt man 5 bis 6 Tropfen Oel auf ganz reine concentrirte Schwefelsäure (66° Baumé), welche in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet ist, fallen und beobachtet die in den ersten 3 Minuten entstehende Färbung an der Berührungsstelle zwischen Oel und Säure.

Die Methode der Verfasser zur Ausführung der Bechi-Probe (1891), welche in den Mittheilungen aus den Königlichen technischen Ver-

suchsanstalten 1891, S. 294 besprochen wurde, ist später noch verschärft worden (siehe II. Theil Samenöle).

Die Millian'sche und Baudouin'sche Probe wurden im Wesentlichen nach den Angaben dieser Autoren ausgeführt.

Zur Ausführung der Schneider'schen¹⁾ Probe wurde die alkoholische Kaliseifenlösung des Oeles in Gegenwart von Silbernitratlösung mit sehr verdünnter Salpetersäure zersetzt und die Färbung an der Berührungsstelle zwischen Fettsäuren und wässriger Schicht beobachtet.

Die Werthschätzung der Reactionen stellt sich wie folgt:

Im Allgemeinen geben die Olivenöle mit den Reagentien von Heydenreich, Hauchecorne, Brullé und Bechi nur mehr oder weniger starke Grünfärbungen, während die Samenöle mit den drei erstgenannten Reagentien orangegelbe bis rothbraune Färbungen liefern. Indessen verhalten sich nicht alle Olivenöle gleich, einzelne geben dunkelgelbe Färbungen und die mit Lösungsmitteln extrahirten Producte verhalten sich fast wie Samenöle, sie geben daher zum Beispiel auch die sonst nur für Baumwollsaatöl charakteristische Bechi-Reaction. Oele, welche diese Reaction zeigen, sind in der Regel grünbraun und schlecht raffinirt. Die mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Oele sind besonders leicht an Farbe und Geruch zu erkennen, können aber auch leicht im Grossen raffinirt werden. Durch geeignete Raffination verlieren diese Producte alsbald ihr anfängliches Vermögen, mit den oben genannten Reagentien Färbungen wie die Samenöle zu geben, und werden höchstens gelb, bei der Bechi-Probe in einigen Fällen noch schwach braun gefärbt. Die Verfasser zeigen den Einfluss der Raffination auf die Farbenreactionen an einer besonderen tabellarischen Uebersicht. Die Heydenreich'sche Farbenreaction gab auch bei gepressten Oelen zweifelhafte Resultate; die Hauchecorne'sche und Brullé'sche Reaction lieferten bessere Ergebnisse, nur bei wenigen sehr alten Olivenölen traten Orangefärbungen ein. Die Bechi-Probe ergab bei den mehrfach filtrirten Olivenölen aus reifen Oliven immer negative Ergebnisse, das heisst keine Braunfärbung.

Die Baudouin'sche und die Schneider'sche Probe gaben bei allen gepressten Oelen keine Färbungen.

In einigen Olivenölen fanden die Verfasser, wie noch hervorgehoben sein mag, Spuren von Arachinsäure!

¹⁾ Benedikt, Analyse der Fette, 2. Aufl., S. 345.

Aus den Gesamtuntersuchungen der Olivenöle ziehen die Verfasser den bemerkenswerthen Schluss, dass keine einzelne Reaction oder Feststellung einer Constanten allein im Stande ist, die Reinheit der Olivenöle bestimmt zu kennzeichnen, nur das Gesamtbild der Reactionen und Constanten entscheidet über die Reinheit.

II. Theil.

Die Untersuchung der Samenöle.

Während die Verfasser in dem ersten über Olivenöl handelnden Theil fast ausschliesslich eigene Versuchsergebnisse behandelt haben, werden in der zweiten umfangreicheren Abhandlung über Samenöle tabellarische Vergleiche ihrer Versuchsergebnisse mit den Ergebnissen anderer Autoren geboten. Die Verfasser unterzogen 150 bis 200 aus Samen selbstgewonnene Producte (etwa 40 Oelarten) von den bekanntesten bis zu ziemlich unbekannten oder wenigstens bisher wenig erforschten Oelen, unter Berücksichtigung aller Species der einzelnen Pflanzenfamilien etc. eingehenden Untersuchungen. Der Umstand, dass auch neuerdings wiederholt zu Speisezwecken vorgeschlagene Oele wie Maisöl, Sonnenblumenöl, Bucheckernöl etc. in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, verleiht den Arbeiten ein besonders actuelles Interesse. Vermisst wurde das letzthin in der deutschen Fach- und Tagesliteratur mehrfach erwähnte Lindsamenöl.

Zu den schon bei Besprechung von Theil I erwähnten Untersuchungsmethoden haben die Verfasser noch die Feststellung des Gefrierpunktes der Oele hinzugefügt, der in vielen Fällen einen geeigneten Beitrag zur Beurtheilung der Reinheit der Oele liefert. Die Abkühlung wird durch Alkohol vermittelt, welcher durch Kältemischungen auf niedrigere Wärmegrade gebracht ist. Von den Oelproben wurden hierbei 10 cc in einem Reagensglas geprüft.

Zur Ausführung der Farbenreactionen wenden die Verfasser die im I. Theil angegebenen Vorschriften an, soweit nicht bei den nachfolgend beschriebenen Oelen besondere Aenderungen hervorgehoben sind.

Zur Bestimmung der Jodzahl wenden die Verfasser bei den neueren Untersuchungen einen grösseren Jod-Ueberschuss an, nämlich für 0,1 bis 0,15 g trocknendes und 0,2 g nicht trocknendes Oel je 25 cc Jodlösung. Die Einwirkungsdauer bemessen sie auf 3 Stunden bei nicht trocknenden, auf 5 Stunden bei trocknenden Oelen, die Temperatur der Mischung soll während der Versuche nicht höher als 18° C. sein.

Bei Bestimmung der Wärmerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure nach Jean fügen die Verfasser vor den Versuchen zu den sich stark erhitzenden trocknenden Oelen gemessene Mengen Mineralöl und berechnen alsdann die Wärmerhöhung auf die vorgeschriebene Oelmenge.

Ueber die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sei im Nachfolgenden in soweit berichtet, als diese Resultate neues Material oder eine wünschenswerthe Bestätigung, respective Ergänzung etwas zweifelhafter Angaben darbieten. Bei den Zahlenwerthen für die specifischen Gewichte, Jodzahlen etc. sind die von den Verfassern und anderen Autoren gefundenen Werthe zusammenfassend mitgetheilt, wenn nicht ausschliesslich Beobachtungen seitens der Verfasser vorliegen. Einzelne Fälle, in denen die Werthe anderer Beobachter auffallend abweichend oder überhaupt zweifelhaft erscheinen, sind durch Klammern bezeichnet. Auch auf die zusammenfassenden Angaben der Verfasser über die nähere Zusammensetzung der Oele, sowie auf die vielfachen Verwendungszwecke wird mehrfach kurz hingewiesen werden, da diese Daten in vielen Fällen für den Handelschemiker von Werth sein dürften.

1. Erdnussöl.

Nach Hazura enthält dieses Oel ausser Olein, Palmitin auch Linolsäure. Es ähnelt sehr dem Olivenöl, ist daher durch Reactionen, Jodzahl etc. in letzterem vielfach nicht zu erkennen.

Mit Heydenreich's Reagens gibt das Oel gelbe bis orange gelbe Färbung. Hauchecorne's Reaction: Kalt rosa Färbung, heiss dunkelgelb bis schwach orange gelb. Die mit Lösungsmitteln extrahirten Oele geben dunklere Färbungen wie die gepressten Oele. In Olivenölen geben bis 30 % Erdnussöl immer nur Gelbfärbung, bei Erdnussöl von Mozambique gibt erst ein Zusatz von 50 % Orangefärbung. Die Reaction ist also in der Wärme unsicher, kalt sind 15 % Erdnussöl an der Rosa-Färbung zu erkennen.

Brullé's Reaction: Keine charakteristische Färbung, nur 30, respective 50 % Erdnussöl geben im Olivenöl verdächtige (!) Färbungen.

Bei den Reactionen von Bechi, Millian, Baudouin und Schneider verändert Erdnussöl seine Farbe nicht.

Die Cailletet'sche Reaction, nach welcher Erdnussöl beim Behandeln mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure weinrothe Farbe annehmen und flüssig bleiben soll, ist unzuverlässig, ebenso die Roth'sche Reaction, beruhend auf Einwirkung von salpetrige Säure-haltiger Schwefelsäure.

Bei dem Rénard'schen Verfahren ¹⁾ zum Nachweis von Erdnussöl

¹⁾ Diese Zeitschrift 12, 231.

haben die Verfasser eine Reihe wesentlicher Modificationen angebracht: Sie fällen die aus 10 cc Oel hergestellten in 50 cc 90procentigem Alkohol gelösten Fettsäuren kalt mit Bleiacetat. Nach 12stündigem Stehenlassen der Mischung wird vom abgesetzten Niederschlag decantirt, dann wird mit Aether digerirt und die Flüssigkeit wieder nach dem Absetzen des Niederschlages decantirt, schliesslich wird der Niederschlag auf dem Filter so lange mit Aether ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Verdunsten des Aethers keinen Rückstand mehr gibt. Die Bleisalze werden im Scheidetrichter durch Schütteln mit Aether und verdünnter Salzsäure (1:5) zerlegt, nach dem Klarwerden des Aethers wird die wässrige Schicht abgelassen. Zu den erwähnten hauptsächlichen Modificationen veranlasste die schwere Auswaschbarkeit der Bleisalze mit Aether auf dem Filter behufs Entfernung des Oleates, ferner der Umstand, dass die Zersetzung der Bleisalze durch Kochen mit Säure nur schwer vollständig wird. Auch waren nach den Beobachtungen der Verfasser bei den früheren Verfahren die Fettsäuren nicht immer leicht von Wasser zu trennen. Nach der Methode der Verfasser sind die 10 % Oel, wenn man die schliesslich von Oelsäure befreite Fettsäure in 90procentigem Alkohol von 20° C. löst, nicht mehr nachweisbar, man muss alsdann die Fettsäuren entweder bei 15° C. in Alkohol lösen, oder mit grösseren Mengen Oel arbeiten.¹⁾

Auch auf das schnelle Erstarrungsvermögen der Seifenlösungen, welches bei Bestimmung der Verseifungszahl, wenn Erdnussöl zugegen war, beobachtet wurde, machen die Verfasser aufmerksam, sie haben diese Erscheinung bei keinem anderen Oel beobachtet.²⁾

2. Rüböl.

Rüböl liefert beim Brennen hellere Flamme bei geringerem Oelverbrauch als Olivenöl. Es findet ausser als Brennmaterial Anwendung bei der Fabrikation von Wollstoffen, Leder, Geweben, weichen Seifen etc.

Die Rüböle der 3 Brassicaarten lassen sich durch die oben erwähnten Untersuchungsmethoden nicht unterscheiden.

Heydenreich: Rothbraun, 5—10 % Rüböl im Olivenöl nachweisbar; die Färbung darf nicht verwechselt werden mit der dunkel-

¹⁾ Mittheilungen aus den Kgl. technischen Versuchsanstalten 1891, S. 105.

²⁾ Ref. beobachtete bei den Seifenlösungen von reinen Rübölen regelmässig nach einigem Stehen bei Zimmerwärme völliges charakteristisches Erstarren, bei denjenigen von Baumwollsaatöl und Sesamöl flockige Abscheidungen. Ricinusölseifenlösungen gaben noch bei 0° keine Abscheidungen. Die benutzte Kalilauge enthielt 33g Kalihydrat auf 1 Liter 90procentigem Alkohol.

orange Färbung, die einige reine Olivenöle geben und welche in Mischung mit Rüböl braunschwarz wird.

Hauchecorne: 10 % Rüböl nicht mehr charakteristische Färbung.

Bezüglich des Schwefelgehaltes der Cruciferen stellen die Verfasser fest, dass der Schwefel kein constanter Begleiter des Rüböls ist. Die mit Schwefelkohlenstoff extrahirten Oele geben die Reactionen bei allen zum Schwefelnachweis vorgeschlagenen Proben, da der Schwefelkohlenstoff fast unmöglich gänzlich zu entfernen ist. Die Prüfung auf Schwefel zum Nachweis von Rüböl ist also unzuverlässig.

Die Valenta'sche Probe¹⁾, beruhend auf der verschiedenen Löslichkeit der Oele in Eisessig, gibt auch für Rüböl schwankende Resultate, da ein Gehalt an freier Oelsäure die Löslichkeit sehr beeinflusst.

Hervorgehoben wird der Nachweis von Fischöl im Rüböl nach Schweissinger²⁾ (Rauch und Fischgeruch beim Brennen, Cholesteringehalt, Salkowsky'sche Reaction).

3. Jamboöl.

Wird auch aus einer Brassicaart gewonnen, hat fast die gleichen Eigenschaften wie Rüböl.

4. Schwarzsenssaatöl.

Enthält Glyceride der Eruca- Brassica- Stearinsäure und Senfölsäure (homolog der Oelsäure), ausserdem geringe Mengen von Schwefel, in einigen Fällen bis 1 % Schwefelkohlenstoff. Letzterer soll sich nach Birkenwald aus dem in den Senfsamen enthaltenen Allylsenföls durch Wasserdampf oder durch Einwirkung von einfach Schwefelkalium auf Allylsulfid bilden.

Die Reactionen von Heydenreich, Hauchecorne und der Schwefelgehalt unterscheiden das Oel von Olivenöl, aber nicht von Rüböl.

Die Jodzahl beträgt 106, das specifische Gewicht 0,917 bis 0,918.

5. Weissenssaatöl.

Zusammensetzung ähnlich wie bei 4. Jodzahl 92—94, Verseifungszahl 171, specifisches Gewicht 0,9125 bis 0,9160. Schwefel ist nach Schneider, Mailho³⁾ etc. in dem gepressten Oel nicht nachweisbar, findet sich aber in dem mit Lösungsmitteln extrahirten Oel. Von Olivenöl ist das Oel durch die Verseifungszahl, von schwarzem Senssaatöl und anderen Cruciferen-Oelen dagegen ist es nicht zu unterscheiden.

1) Diese Zeitschrift **24**, 295 und **25**, 434.

2) Diese Zeitschrift **30**, 379.

3) Chevalier, Dict. des altérations etc., S. 636.

6. Kressenöl.

Dient als Rübölersatz bei Beleuchtung, unterscheidet sich von den übrigen nicht trocknenden Oelen durch die starken Reactionen, die es mit den Heydenreich'schen, Hauchecorne'schen und Brullé'schen Reagentien gibt, von trocknenden Oelen durch niedrige Verseifungszahl, von Cruciferenölen durch starke Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure.

7. Rettigöl.

Enthält Glyceride der Stearin-, Eruca-, Brassica- und Oelsäure. Jodzahl 96, Verseifungszahl 178, specifisches Gewicht 0,918.

Heydenreich: Dunkelorange.

Hauchecorne: Kalt Entfärbung, warm orangegelb. Beim längeren kalten Digeriren mit Salpetersäure färbt sich diese rosa, wie bei Sesamöl; letzteres ist indessen an der Baudouin'schen Reaction zu erkennen.

Brullé: Orangegelbe Färbung.

Millian: Geringe Bräunung.

Spuren von Schwefel sind nachweisbar. Schmelzpunkt der Fettsäuren so niedrig wie bei den Cruciferenölen ($+ 20^{\circ} \text{C.}$), ebenso thermisches Verhalten. Die Valenta'sche Reaction, beruhend auf Grünfärbung der mit Salzsäure zersetzten Seifenlösung des Oeles, ist unzuverlässig.

8. Leindotteröl.

Sein eigenthümlicher Geschmack markirt es in Mischungen. Es enthält Glyceride der Linolsäure, Oleinsäure, Palmitinsäure und geringe Mengen Erucasäure. Das Oel nimmt eine schwankende Stellung zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen ein; es wird zum Brennen benutzt und gibt lebhafte Flamme, die aber bei nicht gründlicher Raffination leicht russt. Das Oel wird öfter dem Rüböl beigemischt und dient zur Fabrikation weicher Seifen.

Jodzahl 135, Verseifungszahl 188, specifisches Gewicht 0,9228 bis 0,9329, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $93-117^{\circ} \text{C.}$, Schmelzpunkt der Fettsäuren $18-20^{\circ} \text{C.}$, Gefrierstadium des Oeles -18 bis $-18,5^{\circ} \text{C.}$ Wegen seines billigen Preises wird es besonders als Verfälschung bei Rübölen benutzt, von denen es durch Farbenreactionen nicht zu unterscheiden ist.

9. **Nachtviolenöl.**

Ist ein Cruciferenöl. Leuchteigenschaften wie bei 8. Jodzahl 155, Verseifungszahl 192, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 125°C. , specifisches Gewicht 0,928—0,934.

Heydenreich: Braunfärbung.

Hauchecorne: Kalt Grünfärbung, warm braun.

Brullé: Rothbraun, Oel bleibt flüssig.

Bechi: Leichte Bräunung.

Spuren von Schwefel sind nachweisbar. Das Oel unterscheidet sich von den anderen Cruciferenölen dadurch, dass es trocknend ist, durch Jodzahl, Verseifungszahl, Reactionen und Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure.

10. **Mandelöl.**

Scheint nur Olein zu enthalten, da sich das Bleisalz fast völlig in Aether löst.¹⁾ Gusserow bestätigte die Abwesenheit von Stearin. Specifisches Gewicht 0,9154 bis 0,9195. Gefrierstadium zwischen -10 und -20°C. Schmelzpunkt der Fettsäuren $12-14^{\circ}\text{C.}$, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $40-53^{\circ}\text{C.}$, Jodzahl zwischen 94 und 102, Verseifungszahl 183—196.

Farbenreactionen ähnlich wie Olivenöl, grüne oder gelbe Färbung. In Mischungen mit Olivenöl kann nur der Schmelzpunkt der Fettsäuren und das leichtere Erstarrungsvermögen des Oeles für die Gegenwart des Olivenöls einen Anhalt geben. Auf andere Zusätze ist Mandelöl wie Olivenöl zu untersuchen. Schwerer sind Aprikosen- und Pfirsichöl zu entdecken. Ersteres macht sich bei Zusatz von wenigstens 15 % durch dunkelorange Färbung bei der Heydenreich'schen Reaction, durch schwach orange Färbung bei der Reaction von Hauchecorne bemerkbar, auch liegt der Schmelzpunkt der Fettsäuren unter $+5^{\circ}\text{C.}$, wenn viel Aprikosenöl zugegen ist. Aehnlich unterscheidet sich auch Pfirsichöl von Mandelöl. Bis zu einem Zusatz von 15 % kann man Pfirsichöl nach der Bieber'schen Reaction²⁾ auffinden durch Behandlung mit einem Gemisch von reiner concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, welches die Mischung mit Pfirsichöl röthlichblau färbt, das reine Oel aber ungefärbt lässt. Da

¹⁾ Diese Angabe bedarf wohl in so fern einer Richtigstellung, als einerseits die ziemlich hohe Jodzahl ausser Olein noch andere flüssige Glyceride vermuthen lässt und andererseits die Löslichkeit des Bleisalzes nicht allein für Oelsäure charakteristisch ist. D. Ref.

²⁾ Apoth.-Ztg. 12, 161. — Diese Zeitschrift 17, 264.

Mahen¹⁾ in Aprikosen- und Pfirsichöl Blausäure aufgefunden hatte, untersuchten die Verfasser, ob die Blausäure ein constanter Begleiter der aus den Rosaceen erhaltenen Oele sei, und fanden, dass nur die mit Lösungsmitteln behandelten Oele dieser Familie Blausäure in merkbarer Menge enthielten. Das Süssmandelöl zeigte aber in keinem Falle Blausäure, die letztere ist daher nur als zufälliger, nicht als constanter Begleiter der Rosaceenöle anzusehen.

11. Aprikosenöl.

Specifisches Gewicht 0,918—0,920, erstarrt bei -20°C. , Schmelzpunkt der Fettsäuren $2-5^{\circ}\text{C.}$, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $42-46^{\circ}\text{C.}$ Jodzahl 99—102, Verseifungszahl 192—193. (Mahen 181).

Erstarrungspunkt des Oeles und Schmelzpunkt der Fettsäuren lassen das Oel leicht in anderen Oelen erkennen. Bei den Reactionen von Heydenreich, Hauchecorne und Brullé geben die Aprikosenöle ähnliche ausgeprägte Färbungen wie die meisten Samenöle. Die Reagentien von Bechi, Schneider, Millian und Baudouin geben keine Färbungen.

Sehr gut ist nach den Versuchen der Verfasser die Reaction von Nicklès²⁾, nach welcher Aprikosenöl mit gelöschtem Kalk bleibende Emulsion gibt, während Olivenöle, Mandelöle und Rüböle klar bleiben. 10 % Aprikosenöl machen sich auf diese Weise noch im Mandelöl bemerkbar; Verfasser halten daher diese Reaction für die sicherste zum Nachweis von Aprikosenöl im Mandelöl. Pfirsichöl gibt auch die Reaction, wenn auch weniger scharf.

12. Pfirsichöl.

Hat sehr viel Aehnlichkeit mit Aprikosenöl, kommt jedoch nicht im Handel vor, specifisches Gewicht 0,915—0,923, erstarrt zwischen -18 und -20°C. , Schmelzpunkt der Fettsäuren $+3$ bis $+5^{\circ}\text{C.}$, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $42-43^{\circ}\text{C.}$ Jodzahl 92—94 (107 Peters), Verseifungszahl 189—192. Mit den Reagentien von Heydenreich, Hauchecorne und Brullé erhält man ähnlich ausgeprägte Färbungen wie bei den übrigen Samenölen. Das Bieber'sche Reagens gibt pfirsichrothe Färbung. Alles in Allem ist es demnach schwer zu constatiren, ob Pfirsich- oder Aprikosenöl einem Mandelöl

1) Jahresber. f. Pharm. 21, 177.

2) Wagner, Jahresbericht 1866, S. 495. — Diese Zeitschrift 5, 251.

zugesetzt ist, wenn wenigstens der Zusatz eines von beiden vermuthet wird, eben so schwer ist es z. B. Bittermandelöl im Süßmandelöl nachzuweisen.

13. Pflaumenbaumöl.

Wird besonders in Württemberg als Speiseöl und zur Beleuchtung benutzt; die Rückstände der Pressung dienen zur Fabrikation von Slibowitzer Liqueur.

Specifisches Gewicht 0,916, Gefrierpunkt -5 bis -6° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren $+20$ bis $+22^{\circ}$ C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $44-45^{\circ}$ C., Jodzahl 100, Verseifungszahl 191.

Die Reactionen von Heydenreich, Hauchecorne, Brullé gaben ausgeprägte Färbungen, die Bechi-Probe und die Prüfung auf Schwefel gaben negative Resultate.

14. Kirschbaumöl.

Specifisches Gewicht 0,9234—0,9238, Gefrierstadium -19 bis -20° C. (Bornemann -19 bis -28°), Schmelzpunkt der Fettsäuren $+19$ bis $+21^{\circ}$ C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 45° C., Jodzahl 110, Verseifungszahl 195. Merkliche Mengen Blausäure nachweisbar. Die Reactionen von Heydenreich, Hauchecorne und Brullé gaben ausgeprägte Färbungen, das Bechi-Reagens gibt schwache Bräunung.

15. Kirschlorbeeröl.

Hat fast die gleichen Eigenschaften wie 14, enthält auch Blausäure.

16. Haselnussöl.

Wird zuweilen als Speiseöl benutzt, jedoch wegen seines hohen Preises meist durch Süßmandelöl ersetzt; in der Parfümerie wird es mit wohlriechend gemachten anderen Oelen, zum Beispiel Olivenöl, Arachisöl, Cottonöl etc. verfälscht. Es enthält Stearin, Palmitin, Olein und Spuren Arachin (!), wird leicht ranzig.

Specifisches Gewicht 0,915—0,917 (Schädler und Bornemann 0,9243), Gefrierstadium -17 bis -20° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren $+22$ bis $+25^{\circ}$ C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $35-38^{\circ}$ C., Jodzahl 86,5—88,5, Verseifungszahl 193—197.

Bei den Reactionen von Heydenreich und Brullé, Bechi etc. verhält sich das Oel wie Olivenöl, nur das Hauchecorne'sche Reagens gibt Rosa-Färbung, welche noch 15 % des Oeles im Olivenöl kennzeichnet. Der Geruch ist beinahe das beste Mittel, um beide Oele,

auch in Mischungen, von einander zu unterscheiden. Samenöle sind im Haselnussöl leicht durch die Farbenreactionen zu erkennen.

17. Buchenöl.

Obwohl in Italien ausserordentlich viel Buchenwald ist, wird die Sammlung der Buchensamen dort sehr vernachlässigt. Das Oel dient vielfach zur Verfälschung von Mandelöl, da es schwer ranzig wird; für diese Zwecke benutzt man das Oel erster Pressung, dasjenige der zweiten Pressung dient zur Beleuchtung und Seifenfabrikation. Der Hauptbestandtheil des Oeles soll Olein sein, ausserdem sollen sehr wenig Palmitin und Stearin zugegen sein. (Die verhältnissmässig hohe Jodzahl des Oeles (104—111) lässt die vorstehenden Angaben über die Zusammensetzung des Oeles nicht erschöpfend erscheinen. D. Ref.)

Specifisches Gewicht 0,9220—0,9225. Gefrierpunkt -17°C. , Verseifungszahl 191—196. Die Reagentien von Heydenreich, Hauchecorne und Brullé geben orange Färbung, die beiden letzteren Reagentien veranlassen Erstarren des Oeles. Die Reactionen von Bechi, Millian und die Prüfung auf Schwefel ergeben negative Resultate. Im Mandelöl ist das Buchenöl durch die Farbenreactionen, zum Theil auch durch seine Jodzahl zu erkennen.

18. Tormentillen-Blutkrautöl.

Wird bei 0° trübe, bei -15°C. fest, ist nicht trocknend, specifisches Gewicht 0,921, Schmelzpunkt der Fettsäuren $34-37^{\circ}\text{C.}$, Wärmelerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 52°C. , Jodzahl 101, Verseifungszahl 192. Die Heydenreich'sche Reaction ergibt smaragdgrüne Färbung, die allmählich in's Braune übergeht. Das Hauchecorne'sche Reagens erzeugt in der Kälte grüne, in der Wärme hellbraune Färbung, in 24 Stunden wird das Oel fest und orangegeb. Bei der Brullé'schen Reaction erhält man Braunfärbung, concentrirte Salzsäure erzeugt smaragdgrüne Färbung. Die Bechi-Reaction ergibt leichte Bräunung. Die Reagentien von Millian, Schneider und Mailho erzeugten keine Färbungen. Bei der Weilmans'schen Reaction¹⁾ entsteht intensiv grüne Färbung, die bei Ammoniakzusatz blassblau wird. Im Olivenöl ist das Oel durch Reactionen und seine Constante leicht zu erkennen.

19. Sesamöl.

Das in der Kälte gepresste weisse Oel wird als Speiseöl benutzt. Specifisches Gewicht 0,9210 bis 0,9237, Gefrierstadium -4 bis -6°C. ,

¹⁾ Diese Zeitschrift 31, 107.

Schmelzpunkt der Fettsäuren $23-26^{\circ}\text{C}$. (bei anderen Autoren niedrigster Beginn des Schmelzens 21° , höchster Endpunkt des Schmelzens 40°C .). Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $63-68^{\circ}\text{C}$., Brechungscoefficient 1,4658 (20°), 1,4703 (21°) etc. Jodzahl 102—110, Verseifungszahl 188—199.

Heydenreich: Braunrothe Färbung.

Hauchecorne: In der Kälte röthlich, in der Wärme intensiv orange Färbung.

Brullé: Orange Färbung.

Bechi und Millian: Keine Färbung.

Die Baudouin'sche Reaction geht mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 besser von statten als mit verdünnterer Säure. Einige reine Olivenöle geben auch geringe Roth- oder Violettfärbungen mit dem Baudouin'schen Reagens, doch treten diese Färbungen bei den abgeschiedenen Fettsäuren nicht ein, weshalb auf diese in Zweifelsfällen zurückzugehen ist. Die Verfasser erhielten bei Zusatz von 5 % raffinirten Sesamöls zu Olivenöl noch deutliche, bei 2 % Zusatz kaum wahrnehmbare Färbung, bei Zusatz von 2 % rohem Sesamöl trat aber deutliche Rothfärbung ein. Durch sorgfältigen Vergleich der bei der Baudouin'schen Reaction erzeugten Färbungen beliebiger Mischungen von Olivenöl und Sesamöl mit künstlichen Mischungen dieser Oele konnten die Verfasser auch die Zusatzmengen von Sesamöl annähernd schätzen.

Die Reaction von Behrens, beruhend auf Grünfärbung des Sesamöls durch Zusatz einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure, trat ziemlich oft bei reinen Olivenölen in gleicher Weise auf wie bei Sesamöl.

20. Baumwollsaatöl.

Das Rohöl ist stark braun gefärbt. Es wird unter Erhitzen mit Natronlauge bis 75°C . oder besser noch mit Kalkwasser raffinirt, manche wenden auch Chlorcalcium zur Raffination an. In Amerika wird viel das Pohl'sche Raffinationsverfahren benutzt. Die Rückstände der Fabrikation dienen zur Herstellung schwarzer Seife oder eines Färbemittels, welches als Alaunlack in der Färberei benutzt wird. Das Oel ist sehr wenig trocknend (? d. Ref.), ist essbar und dient zur Verfälschung von Olivenöl. Die schlechteren Qualitäten werden zur Seifenfabrikation benutzt. Das Oel besteht aus Palmitin, Olein und Linolein. Palmitin scheidet sich zwischen $+12$ und $+15^{\circ}\text{C}$. aus. Papasogli¹⁾ fand indessen im

¹⁾ Rivista di mercologia 1891, S. 154.

Cottonöl ausser Palmitinsäure die sogenannte Cottonölsäure, ein höheres Homologon der Ricinölsäure.

Specifisches Gewicht 0,9230—0,9250 (Schädler 0,9306, Cloez 0,9362) Schmelzpunkt der Fettsäuren 34—40° C. (Benedikt 35—40° C.) Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 50—70° C., Jodzahl 104 bis 114, Verseifungszahl 191—195 (Longi und Leone 210). Nach den Angaben von Heydenreich soll dessen Reagens gelbbraune Färbung geben, die Verfasser erhielten bei allen von ihnen geprüften Baumwollsaatölen nur orangegelbe Färbungen mit dem Heydenreich'schen Reagens.

Die Angabe Hauchecorne's, dass dessen Reagens bei Baumwollsaatöl Rothfärbung erzeuge, konnten die Verfasser ebenfalls nicht ganz bestätigen, sie erhielten in der Kälte röthliche, in der Wärme rothbraune Färbungen.

Brullé: rothbraune Farbe.

Der Träger der Bechi-Reaction ist bekanntlich ein in geringer Menge im Baumwollsaatöl vorkommendes unverseifbares goldgelbes Oel; wird letzteres aus der Seife durch Aether abgeschieden, so geben die Fettsäuren mit Silbernitrat keine Reaction mehr. Nach den neueren Vorschriften der italienischen Commission für die Ausführung der Bechi-Probe sind 2 Lösungen zu benutzen, nämlich:

- 1) 1 g Silbernitrat in 200 cc 98procentigem Aethylalkohol, 40 cc Schwefeläther und 0,1 g Salpetersäure (HNO_3) und
- 2) 15 cc Colzaöl in 100 cc Amylalkohol.

Die Verfasser führen die Reaction in folgender Weise aus: 10 cc Versuchsöl werden mit 1 cc Silbernitratlösung (1) gemischt, hierauf werden 10 cc Colzaöllösung (2) hinzugefügt. Nach starkem Umrühren wird die Mischung in 2 Portionen getheilt, von denen die eine $\frac{1}{4}$ Stunde lang in kochendem Wasser erhitzt wird, während die andere kalt bleibt. Die erhitzte Probe wird bei Gegenwart von Cottonöl braun.

Die Benutzung ganz sorgfältig gereinigten Alkohols ist für das stete Gelingen der Probe unerlässlich, da sonst leicht Reductionen durch den Alkohol eintreten können. Papasogli verlangt daher zum Beispiel, dass der Alkohol nach Abtreibung von $\frac{1}{4}$ seines Volumens mehrfach über Potasche destillirt werden muss, bevor er zur Bechi-Probe benutzt wird. Die Verfasser betonen, dass das Rüböl von der ersten Pressung herrühren muss, nur sehr wenig gefärbt sein darf und durch doppeltes Filter in einem Heisswassertrichter filtrirt werden muss. Die Rüböl-

und Silbernitratlösung müssen vor dem Versuch stets ohne Oel geprüft werden.

Die Verfasser erhielten nach dieser Methode gute Resultate, und zwar geben die mehrfach heiss (bis 100° C.) filtrirten Cottonöle intensivere Färbungen. 10 % Cottonöl lassen sich so im Olivenöl nachweisen. Manche reine Olivenöle geben nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auch Bräunung, aber diese tritt nicht ein, wenn die Oele vorher heiss filtrirt und einige Stunden auf 100° C. gehalten worden waren. (Ref. hat letztere Beobachtungen bestätigt.)

Für die Millian'sche Reaction ist es erforderlich, die Fettsäuren möglichst bald nach deren Abscheidung von der wässrigen Schicht, das heisst nach eingetretenem Erstarren, abzuheben, da der reducirende Bestandtheil leicht zum Theil in die wässrige Lösung gehen kann und die zurückbleibenden Fettsäuren dann ein geringeres Reductionsvermögen besitzen. Auch ein längeres Erhitzen beeinträchtigt ihre Fähigkeit zu reduciren. Die Reaction ist schärfer als die Bechi-Reaction, mit ihrer Hülfe konnten noch 5 % Baumwollsaatöl im Olivenöl nachgewiesen werden.

Die Bradford'sche Reaction¹⁾ (Rothfärbung mit basischem Bleiacetat) trat nur bei 5 Oelen von den angewandten 8 Baumwollsaatölprouben ein, ist mithin unzuverlässig. Diese Reaction ist ähnlich derjenigen von Labiche²⁾, welche nach den Untersuchungen von Girard³⁾ auch bei Sesamöl, Aprikosenöl und Süssmandelöl nach etwa einstündigem Stehen eintritt. Die von Deiss modificirte Labiche'sche Reaction ist nach Versuchen von Dietrich auch unzuverlässig, da auch Nussöl und Mohnöl die Reaction geben, während 1—2 Minuten erhitztes Baumwollsaatöl nicht mehr die Reaction gab. Die Verfasser machten dieselbe Erfahrung.

Nach Vitali⁴⁾ wird Cottonöl durch Zusatz von gleichen Theilen Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure zu einer Lösung des Oeles in Aether nachgewiesen. Cottonöl gibt mit 15 Tropfen der Mischung Gelbfärbung, während sich reines Olivenöl entfärbt.

Das Schneider'sche Reagens zur Prüfung auf Cruciferenöle (Schwefelprobe) wird von Cottonöl nach den Versuchen der Verfasser stets reducirt, nicht immer aber von Cruciferenölen.

1) Pharmacopoea der Verein. Staaten Amerikas, S. 204. — Diese Zeitschrift **22**, 618.

2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. — Diese Zeitschrift **29**, 722.

3) Monit. scient. 1889, II, S. 965.

4) L'Orosi **13**, 361.

21. Cottonölmargarin.

Der abgepresste starre Theil des Cottonöls, das Cottonölmargarin, hat einen Schmelzpunkt von $32 - 39^{\circ} \text{C.}$ (Mayer), spezifisches Gewicht 0,9115 bei $37,7^{\circ} \text{C.}$ (Muter). Die Verfasser fanden bei einer Probe des Handels: Schmelzpunkt der Fettsäuren $27 - 30^{\circ} \text{C.}$, Jodzahl 8,9, Verseifungszahl 257, kaum merkliche Färbungen bei den Reactionen von Hauchecorne und Brullé, keine Braunfärbung bei der Millian'schen und Bechi'schen Reaction. Die Verfasser schliessen daraus, dass ein Zusatz von Cottonölmargarin nicht immer in Butter und Schweinefett zu erkennen sein wird. Als Erkennungszeichen können höchstens Jod- und Verseifungszahl dienen.

22. Paranussöl.

Wird aus brasilianischen Kastanien gewonnen, spezifisches Gewicht 0,9170 bis 0,9185, Gefrierstadium 0 bis $+ 3^{\circ} \text{C.}$, Schmelzpunkt der Fettsäuren $28 - 30^{\circ} \text{C.}$, Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure $50 - 52^{\circ} \text{C.}$, Jodzahl 95—106, Verseifungszahl 193.

Heydenreich: Orangegelbe Färbung.

Hauchecorne: Kalt keine Färbung, warm intensive Orangefärbung.

23. Sonnenblumenöl.

Wird besonders in Russland und Ungarn gewonnen, dient als Brennöl, zur Seifen- und Firnissfabrikation. In Ostrussland wird es auch als Speiseöl benutzt. Es enthält Linoleïn, Oleïn, Palmitin und wenig Arachin(!). Specificisches Gewicht 0,924—0,926 (Spüller 0,9528), Gefrierstadium zwischen $- 16$ und $- 18,5^{\circ} \text{C.}$, Schmelzpunkt der Fettsäuren $+ 17$ bis 24°C. , Wärmeerhöhung $72 - 75^{\circ} \text{C.}$, Jodzahl 120—133, Verseifungszahl 188—194.

Heydenreich: Orangefärbung.

Hauchecorne: Kalt keine Färbung, warm Orangefärbung, das Oel bleibt flüssig.

Brullé: Keine Färbung, nach einiger Zeit dunkelgelb, schliesslich gelbbraun, das Oel bleibt flüssig.

Bechi, Millian, Baudouin: Keine Färbungen. (Jolles und Wild¹⁾) hingegen haben mit Sonnenblumenöl bei der Bechi-Reaction Braunfärbung erhalten. D. Ref.)

¹ Chemiker-Zeitung 17, 49, 879 (1893).

24. **Madiaöl.**

Besteht aus Palmitin, Stearin, Olein und einer der Oelsäure analogen, Sauerstoff absorbirenden Verbindung, steht daher zwischen trocknenden und nicht trocknenden Oelen. Bei der Elaidinprobe bleibt es weich. Es absorbiert Bleioxyd und wird hierbei wesentlich dicker. Das kalt gepresste Oel dient als Speiseöl, das warm gepresste zur Beleuchtung, als Schmiermittel und zur Seifenfabrikation; es bildet farblose und feste Natronseife. Gewöhnlich wird es mit Schwefelsäure gereinigt, wobei es leichtflüssiger wird. Specifisches Gewicht 0,9230—0,9286. Gefrierstadium — 10 bis — 20 ° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren + 23 bis 26 ° C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 95—99 ° C., Jodzahl 121, Verseifungszahl 193.

Heydenreich: Braunfärbung.

Hauchecorne: Kalt Entfärbung, warm braun, bleibt 24 Stunden flüssig.

Brullé: Erst Entfärbung, dann Braunfärbung, das Oel bleibt 24 Stunden flüssig.

Bechi: Sehr leichte Braunfärbung.

Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden.

25. **Fichtenöl.**

Hat leichten Terpentingeruch, ist leicht trocknend und dient zur Firnissfabrikation, wenn es aus *Pinus sylvestris* hergestellt ist. Das Oel von *Pinus picea* ist weniger schnell trocknend, specifisches Gewicht 0,9215 bis 0,9312, Gefrierstadium — 18 bis — 20 ° C. (Schädler und Fontenelle — 27 ° C. bei *Pinus picea* und *abies*, bis — 30 ° C. bei *Pinus sylvestris*), Schmelzpunkt der Fettsäuren 16—19 ° C., Jodzahl 119—120, Verseifungszahl 191.

Heydenreich: Orange gelbe Färbung.

Hauchecorne: Kalt rosa, warm Orangefärbung, das Oel bleibt 24 Stunden flüssig.

Brullé: Orangeroth, das Oel bleibt 24 Stunden flüssig.

Bechi und Millian: Keine Färbung.

Schneider: Sehr geringer kaffeebrauner Niederschlag.

26. **Mohnöl.**

Nach Hazura enthalten die Fettsäuren 30 % Oelsäure, 65 % Linolsäure, 5 % Linolen- und Isolinolensäure. Specifisches Gewicht 0,924—0,937, Gefrierstadium — 15 bis — 20 ° C., Wärmeerhöhung mit

concentrirter Schwefelsäure 71—88,5⁰ C., Jodzahl 131—141, Verseifungszahl 193—195.

Heydenreich: Rothbraune Färbung.

Hauchecorne: Kalt dunkelgelb, warm dunkelorange, das Oel bleibt flüssig.

Brullé: Orange gelb, das Oel bleibt flüssig.

Bechi, Millian, Baudouin, Schneider: Keine Färbungen.

In Frankreich wird viel Olivenöl mit Mohnöl verfälscht. Von anderen trocknenden Oelen ist das Mohnöl in Mischungen nicht zu unterscheiden.

27. Pistazienbaumöl.

Wird bei der Confitürenherstellung benutzt. Ein von den Verfassern aus den Samen von *Pistacia vera* gepresstes Oel wurde bei — 8 bis — 10⁰ C. fest. Das aus den Presskuchen mit Aether extrahirte Oel wurde bei — 5 bis — 8⁰ C. fest. Die mit Aether extrahirten Oele sind grün gefärbt, die gepressten goldgelb. Der Alkohol entzieht ersteren einen Theil der färbenden Substanz. Das Oel ist von anderen Autoren kaum untersucht worden, nur Schädler gibt das specifische Gewicht an.

Die Verfasser stellten als specifisches Gewicht 0,9185 fest. Schmelzpunkt der Fettsäuren 17 — 20⁰ C., Wärmehöhung mit concentrirter Schwefelsäure 45⁰ C., Jodzahl 87, Verseifungszahl 191.

Heydenreich: Gelbfärbung mit goldgrünem Schein, später orange gelb, das mit Lösungsmitteln extrahirte Oel wird dunkelgrün gefärbt.

Hauchecorne: Kalt grün — in der Wärme Dunkelgelbfärbung, das Oel wird nach 12 Stunden fest. Das mit Lösungsmitteln extrahirte Oel färbt sich kalt gelbgrün, warm dunkelorange.

28. Maisöl.

Kommt erst seit kurzer Zeit in den Handel. Das durch Pressung der Samen erhaltene Oel ist goldgelb, geruch- und geschmacklos, das durch weitere Pressung oder Extraction der Trester erhaltene Oel ist rothbraun; enthält Olein, Palmitin, Stearin und wenig ätherisches Oel, nach Spuller 1,35 % unverseifbare Substanz.

Specifisches Gewicht 0,9215—0,9244, Gefrierstadium — 10 bis — 20 ° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren 17—20 ° C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 84—89 ° C., Jodzahl 111—123, Verseifungszahl 188—193, Farbenreactionen nach Heydenreich, Hauchecorne, Brullé ähnlich den übrigen Samenölen.

29. Traubenkernöl.

Besteht aus dem Glycerid der Erucasäure, wenig Palmitin und Stearin. Nach Fitz sind noch circa 5 % Tannin und eine Säure mit charakteristischen Bleisalzen darin enthalten. Das kalt gepresste Oel wird auch als Speiseöl benutzt, öfter als Brennöl. Specifisches Gewicht 0,9202 bis 0,9561, Schmelzpunkt der Fettsäuren 23—25 ° C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 52—54 ° C., Jodzahl 94—96, Verseifungszahl des Oeles 178 bis 179, der Fettsäuren 187, Acetylzahl 144,5.

Heydenreich; Rothgelbe Färbung.

Hauchecorne: Kalt Entfärbung, warm intensive Orangefärbung.

Brullé: Orangefärbung.

30. Wallnussöl.

Wird zu Speisezwecken als Ersatz für Olivenöl benutzt, vielfach sogar diesem vorgezogen. Oel der zweiten Pressung wird zu industriellen Zwecken benutzt, hat brennenden Geschmack und ist trocknend. Besteht aus Linolein, Myristin, Laurin und Olein. Specifisches Gewicht 0,9250 bis 0,9268. Gefrierstadium — 15 bis — 28 ° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren 15—20 ° C., Wärmeerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 96—101 ° C., Jodzahl 143—146, Verseifungszahl 194—197.

Heydenreich: Braunfärbung.

Hauchecorne: Kalt rothgelb, warm rothbraun.

Brullé: Orangefarben.

Die Proben von Bechi, Millian und die Prüfung auf Schwefel ergaben negative Resultate.

Verfälschung mit Leinöl kann man an der harzigen Masse erkennen, die sich beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nach Heydenreich bildet.

31. Hanföl.

Enthält nach Hazura Linolein (70 %), 15 % Glyceride der Linolen- und Isolinolensäure und 15 % Olein. Bei kalter Pressung erhielten die Verfasser gelbbraunes Oel, durch Extraction der Presskuchen mit Aether

grünes Oel. Specifisches Gewicht 0,925–0,931, Gefrierstadium — 15 bis — 28 ° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren + 17 bis 21 ° C., Wärmelerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 95–98 ° C., Jodzahl 127 bis 143, Verseifungszahl 193.

Heydenreich: Grünbraune Färbung.

Hauchecorne: Kalt dunkelgrün, warm braune Färbung mit starker Reaction.

Brullé: Rothbraun.

Bechi: Schwach braun.

Millian: Keine Färbung.

Bei der Schneider'schen Reaction erhält man nach dem Verdampfen des Aethers leichte Bräunung. Im Allgemeinen gibt Hanföl mit Säuren Grünfärbung; zur Ausführung dieser Reaction lässt man einen Tropfen Oel in die concentrirte Säure in einer Porzellanschale fallen.

32. Leinöl.

Wird entweder durch kalte Pressung (für Speisezwecke) oder durch heisse Pressung (für technische Zwecke) oder durch Extraction mit Lösungsmitteln gewonnen.

Das kalt extrahirte Oel ist goldgelb und hat schwachen Geruch und Geschmack. Das warm extrahirte Oel ist braungelb und hat prononcirtten Geruch und Geschmack. Das zur Fabrikation der Druckerschwärze benutzte Leinöl muss besonders lange und vollständig raffinirt werden. Zu diesem Zwecke überlässt man das Oel in Bottichen 1 bis 2 Jahre der Ruhe. Alle 3 Monate kommt der geklärte Theil des Oeles in einen frischen Bottich.

Bei Besprechung der Firnisbildung werden die wichtigen Arbeiten von Cloëz¹⁾ und Thorp²⁾ über die Wirkung der Metalloxyde bei der Kochung des Leinöls discutirt.

Leinöl löst bei 160 ° C. 9% Schwefel. Specifisches Gewicht 0,9290 bis 0,9352, Gefrierstadium — 20 bis — 27 ° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren 11,1 bis 21 ° C., Wärmelerhöhung mit concentrirter Schwefelsäure 102–132 ° C., Jodzahl 155 bis 187, Verseifungszahl 190–195.

1) Flückiger, *Chimica pharmaceutica*, S. 197.

2) *Monit. scient.* 1891, II, S. 1081.

Heydenreich: Orangefärbung.

Hauchecorne: Kalt gelbroth, warm intensiv rothbraun, das Oel bleibt flüssig.

Brullé; Rothbraun, das Oel bleibt flüssig.

Bechi, Schneider und Baudouin: Keine Färbungen.

Zur Untersuchung von Leinöl auf Cottonöl ist die Bechi-Probe wegen der häufig starken Farbe des Oeles nicht geeignet, besser die Probe nach Millian. Hanföl lässt sich im Leinöl durch die Grünfärbung erkennen, die es mit concentrirten Säuren gibt. Leinöl färbt sich hierbei nur gelbbraun. Verfasser untersuchten die sich auf vorgenannte Farbenerscheinung gründenden Reactionen von Calvert, Barbot etc. und fanden, dass für den Nachweis von Hanföl im Leinöl mittelst dieser Reactionen die Leinöle nicht zu sehr gefärbt und wenigstens 30 % Hanföl zugegen sein müssen. Die Fischöle kann man durch ihren charakteristischen Geruch im Leinöl entdecken, ausserdem werden sie durch Chlor stark braun gefärbt. Zum Nachweis von Thunfisch- und Stockfischöl kann man Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,67 benutzen, welche die letztgenannten Oele rothviolett oder violett färbt.

33. Curcasöl.

Specifisches Gewicht 0,911—0,920, Gefrierstadium — 12° bis 0° C. Jodzahl 101—127, Verseifungszahl 210—230, löst sich in 24 Theilen Alkohol, enthält Ricinölsäure, Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure. Es dient zur Fabrikation von Seife, in gut gereinigtem Zustande zu Leuchtzwecken, zur Verfälschung von Olivenöl und zur Fabrikation von Türkischrothöl. Bei + 10° C. setzt es wenig Palmitin ab.

Heydenreich: Braunfärbung.

Hauchecorne: Kalt Rothfärbung, warm gelbroth.

Brullé: Gelbroth.

Bechi, Baudouin: Keine Färbungen.

Von Ricinusöl ist das Oel durch die verschiedene Löslichkeit in Petroläther, Eisessig und Alkohol zu unterscheiden.

34. Soyaöl.

Specifisches Gewicht 0,924, Gefrierstadium + 8 bis + 15° C., Schmelzpunkt der Fettsäuren + 27 bis + 29° C., Jodzahl 121, Verseifungszahl 192.

Hauchecorne: Kalt schmutzig weisse, warm dunkelorange Färbung.

Brullé: Dunkelorange Färbung.

Bechi: Keine Färbung.

35. Kaffeebaumöl.

Enthält eine geringe Menge unverseifbarer cholesterinartiger Substanz; specifisches Gewicht 0,951 bis 0,952, Gefrierstadium $+ 3$ bis $+ 6^{\circ}\text{C.}$, Schmelzpunkt der Fettsäuren $+ 37$ bis $+ 41^{\circ}\text{C.}$, Wärmehöhung mit concentrirter Schwefelsäure 53 bis $54,5^{\circ}\text{C.}$, Jodzahl 79 bis 87, Verseifungszahl 165—173.

Heydenreich: Rothbraune Färbung.

Hauchecorne: Kalt olivengrüne, dann braune Färbung, warm heftige Reaction, starker blutrother Schaum, nach 24 Stunden rothbraune feste Masse.

36. Lorbeerbaumöl.

Hat butterartige Consistenz, grüne Farbe, bitteren Geschmack, eigenthümlich aromatischen Geruch, besteht aus Laurostearin, Myristin, Harz, Chlorophyll und einem ätherischen Oel, das den eigenthümlichen Geruch veranlasst. Das ätherische Oel kann durch Alkohol gleichzeitig mit der färbenden Substanz extrahirt werden. Das zurückbleibende Fett sieht wie Talg aus und besteht vorwiegend aus Laurostearin. Es wird in der Pharmacie und als Gewürz benutzt. Schmelzpunkt der Fettsäuren $+ 32$ bis $+ 40^{\circ}\text{C.}$, Jodzahl 68, Verseifungszahl 198.

Heydenreich: Braune Färbung.

Hauchecorne: Kalt dunkelgrün, warm orangegelb.

Brullé: Lebhaftige Reaction.

Das Oel wird viel mit Talg, Schmalz etc. verfälscht. Die letzteren Zusätze können an ihrer eigenthümlichen Krystallisation unter dem Mikroskop, an der Erhöhung des Schmelzpunktes und der Verminderung der Jodzahl erkannt werden. Allgemein können animalische Fette in dem Oel erkannt werden, wenn man zur Lösung in Aether absoluten Alkohol hinzufügt. Bei Gegenwart von animalischen Fetten scheiden sich ölige Tropfen aus, und die Flüssigkeit erhält ein milchiges Aussehen.

37. Cacaobutter.

Die zu Mehl zerkleinerten Cacaosamen werden auf $70-80^{\circ}\text{C.}$ erhitzt, dann unter Dampf gepresst. In den zurückbleibenden Kuchen,

welche zur Chocoladefabrikation benutzt werden, finden sich noch 10 bis 15 % Fett.

Die Cacaobutter besteht aus Stearin, Palmitin, Olein und Arachin. Nach Kingzett¹⁾ sind 9 Säuren zugegen, deren äusserste Glieder Laurinsäure (Schmelzpunkt 43 ° C.) und Theobrominsäure (Schmelzpunkt 72 ° C.) sind. Specifisches Gewicht 0,89—0,98, Schmelzpunkt des Fettes 28—34 ° C., der Fettsäuren 48—53 ° C., Jodzahl 37—51, Verseifungszahl 194.

Verfälschungen mit Stearinsäure, Talg, Wachs etc. sind an der unvollkommenen Löslichkeit in Aether in der Kälte zu erkennen. (Methode von Björkland²⁾). Paraffin weisen die Verfasser nach durch Verseifen des Fettes mit alkoholischem Kali und Erhitzen der Seifenlösung mit Essigsäureanhydrid. Paraffin bleibt hierbei ungelöst, sammelt sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an und kann als fester Klumpen abgehoben und gewogen werden. Stearinsäure wird durch Behandeln mit wässriger Sodalösung und Zersetzen der gebildeten Seife mit Schwefelsäure nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung eines Zusatzes an Stearinsäure wird einfach mit $\frac{1}{n}$ Normalalkali titirt, da Cacaobutter an sich sehr wenig ranzig ist; sie enthält im ungünstigsten Falle noch nicht 1 % freie Säure, berechnet als Oelsäure, und neigt auch wenig zum Ranzigwerden beim Stehen an der Luft.

Zum Nachweis von Talg und anderen animalischen Fetten halten die Verfasser die Methoden von Björkland und von Hager³⁾ für geeignet. Nach letzterem wird 1 g Butter in 2—3 g Anilin gelöst, die Lösung wird bei 15 ° C. 1 Stunde lang der Ruhe überlassen. Reine Cacaobutter sammelt sich alsdann unter dem Anilin völlig flüssig an und erstarrt erst nach vielen Stunden. Bei Gegenwart von Talg, Stearinsäure oder wenig Paraffin bleiben diese in festen Partikeln in der Flüssigkeit suspendirt. Cocosbutter kann man nach Hager an der grösseren Löslichkeit in Amylalkohol erkennen. Die Cocosbutter ist auch in Aethylalkohol leichter löslich, bei 50—60 ° C. z. B. löst sich

1) Chevalier und Baudrimont, Dict. des altérations, S. 195.

2) Diese Zeitschrift 3, 233.

3) Diese Zeitschrift 19, 246.

Cocosbutter in Alkohol von 90 % völlig, während sich Cacaobutter nur zum zehnten Theile löst.

38. Cocosbutter.

In den heissen Ländern ist dieses Fett flüssig, bei uns butterartig fest, besteht aus den Glyceriden der Capronsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, Laurin-, Myristin- und Palmitinsäure. Nach Flückiger ist kein Olein zugegen.

Specifisches Gewicht 0,925—0,926, Schmelzpunkt $+22$ bis $+28^{\circ}\text{C.}$, Schmelzpunkt der Fettsäuren 24 — 27°C. , Jodzahl 8—9, Verseifungszahl 246—262, Reichert-Meissl'sche Zahl 3—7.

Bei den Farbenreactionen mit concentrirten Säuren entstehen nur gelbe Färbungen. Die Reactionen von Bechi, Millian, Schneider etc. ergeben keine Färbungen.

Die Zusammensetzung des Fettes ist ziemlich constant.

Zum Verfälschen von Naturbutter wird zuweilen gereinigte Cocosbutter, »Vegetalina«, benutzt, erkennbar am Geruch und Geschmack der mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzten Fettsäuren.

Zur Unterscheidung reiner Cocosbutter von Gemischen mit animalischen Fetten kann unter anderem die Löslichkeit reiner Cocosbutter in 2 Volumen absolutem Alkohol bei 30 — 31°C. benutzt werden. Von Harzöl und Ricinusöl ist die Cocosbutter durch ihre Unlöslichkeit in 95 procentigem Alkohol zu unterscheiden.

39. Mafurafett.

Wird in der Seifenfabrikation benutzt, hat gelbbraune Farbe, ist bei Zimmerwärme fest, schmilzt beim Erhitzen zu einer unangenehm riechenden, braunen Flüssigkeit. Es ist wenig löslich in absolutem Alkohol, auch nicht in der Wärme.

Schmelzpunkt $+35$ bis $+41^{\circ}\text{C.}$, Jodzahl 45, Verseifungszahl 200. Es enthält 71,4 % Stearin, 23 % Oelsäure, 4,5 % Glycerin, 0,8 % Wasser etc.

Aehnliche Fette aus der gleichen Familie wie Mafurafett gaben Schmelzpunkte $+10$ bis $+31^{\circ}\text{C.}$, specifisches Gewicht 0,935—0,949, Schmelzpunkt der Fettsäuren 51 — 55°C. , Jodzahl 45—72, Verseifungszahl 195—239.

Heydenreich: Orangefärbung.

Hauchecorne: Dunkelorange Färbung.

Brullé: Orange.

Bechi und Millian: Schwache Reduction.

Baudouin: Braunfärbung.

40. **Mahwa-Bassia-Fett.**

Die Bassiafette werden in der Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt.

1. Sheabutter enthält 5—15 % unverseifbare Substanz; die guten Sorten werden in der Parfümeriebranche, die schlechten in der Seifenfabrikation benutzt.
2. Fulwabutter schmilzt bei 35 ° C. (nach Waring bei 50 ° C.), immer geruchlos, manchmal angenehmer Geruch.
3. Bassiabutter ist ein dunkelgelbes Fett, wird bei 25 ° C. weich, bei 35 ° C. völlig flüssig, hat durchdringenden Geruch, der beim Erhitzen theilweise verschwindet; beim Brennen gibt es unerträglichen Geruch. Es dient zur Kerzen- und Seifenfabrikation.
4. Mahwafett (aus *Bassia latifolia*) ist halbflüssig, Schmelzpunkt 28—31 ° C., Jodzahl 60, Verseifungszahl 191.

Die gesammten Mahwafette haben folgende Eigenschaften: Specificisches Gewicht 0,9175—0,9720, Schmelzpunkt des Fettes 25—49 ° C., der Fettsäuren 35,5—57 ° C., Jodzahl 36—60,4; Verseifungszahl 178,6 bis 193. Die grossen Differenzen in den Constanten bei den einzelnen Arten der Mahwafettgruppe sind zum Theil auf die grosse Verwirrung zurückzuführen, welche im Handel bezüglich dieser Fette besteht. Sie werden oft gemischt unter einem Namen verkauft.

Heydenreich: Grünbraune Färbung.

Hauchecorne: Braunfärbung.

Brullé: Orangefärbung.

Bechi und Millian: Schwache Reductionen.